540,029

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関 国際事務局



(43) 国際公開日 2004年7月15日(15.07.2004)

PCT

(10) 国際公開番号 WO 2004/058667 A1

C07C 15/085, 05/03, (51) 国際特許分類7: 15/44, 1/24, C07B 61/00, C07C 33/30, 29/132, 27/00, 407/00, 409/10, C07D 303/04, 301/19

(21) 国際出願番号:

PCT/JP2003/016074

(22) 国際出願日:

2003年12月16日(16.12.2003)

(25) 国際出願の言語:

日本語

(26) 国際公開の言語:

日本語

(30) 優先権データ:

特願 2002-371731

2002年12月24日(24.12.2002) IΡ 特願2003-197750 2003年7月16日(16.07.2003)

- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 住友化学

- (74) 代理人: 榎本 雅之,外(ENOMOTO, Masayuki et al.); 〒541-8550 大阪府 大阪市 中央区北浜四丁目 5 番 33号住友化学知的財産センター株式会社内 Osaka (IP).
- (81) 指定国(国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特 許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッ パ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,

dration catalyst to obtain a mixture comprising the α -methylstyrene and water generated and hydrogen and subjecting the mixture WO 2004/058667 to the action of a hydrogenation catalyst.

(57) 要約:

クミルアルコールと水素を脱水触媒に供し、生成した αーメチルスチレンと 水および水素を含む混合物を得ること及び該混合物を水添触媒に供することを 特徴とするクメンを製造する方法。



明 細 書

クメンの製造方法

5 技術分野

本発明はクメンの製造方法に関するものである。

背景技術

脱水触媒の存在下、クミルアルコールを脱水して αーメチルスチレンに変換し、次に水添触媒の存在下、αーメチルスチレンを水添してクメンに変換する クメンの製造方法は公知である(たとえば、European Chemical News Volume 74 Number 1947 5-11 March 2001)。しかしながら、公知の方法は低コストで効率よくクメンを製造するという観点において、必ずしも満足できるものではなかった。

15

20

25

10

発明の開示

本発明は低コストで効率よくクメンを製造する方法を提供することにある。 すなわち、本発明はクミルアルコールと水素を脱水触媒に供し、生成した αーメチルスチレンと水および水素を含む混合物を得ること及び該混合物を水添触媒に供することを特徴とするクメンの製造方法に係るものである。

発明を実施するための形態

本発明においては、脱水触媒の存在下、クミルアルコールを脱水し、αーメ チルスチレンと水に変換するが、その際、クミルアルコールと水素を脱水触媒 に供することが必須である。

脱水触媒としては、硫酸、リン酸、p-トルエンスルホン酸等の酸や、活性 アルミナ、チタニア、ジルコニア、シリカアルミナ、ゼオライト等の金属酸化 物があげられるが、反応液との分離の観点から固体触媒が好ましく、触媒寿命、 選択性等の観点から活性アルミナが好ましい。

脱水反応は通常、クミルアルコールを脱水触媒に接触させることで行われるが、本発明においては脱水反応に引き続いて水添反応を行なわせるため、水素も脱水触媒へ供される。

脱水反応は気相または液相で、また溶媒の存在下または不存在下で行なうことができるが、好ましくは溶媒を用いて液相中で実施される。溶媒は反応体及び生成物に対して実質的に不活性なものであるべきである。溶媒は使用されるクミルアルコール溶液中に存在する物質からなるものであってよい。たとえば、クミルアルコールが、生成物であるクメンとからなる混合物である場合には、特に溶媒を添加することなく、これを溶媒の代用とすることも可能である。その他、有用な溶媒は、アルカン(たとえばオクタン、デカン、ドデカン)や、芳香族の単環式化合物(たとえばベンゼン、エチルベンゼン、トルエン)などがあげられる。脱水反応温度は一般に50~450℃であるが、150~300℃が好ましい。一般に圧力は10~10000kPaであることが有利である。脱水反応はスラリー又は固定床の形の触媒を使用して有利に実施できる。本発明においては、脱水反応で得たα-メチルスチレンと水を水添触媒に供

本発明においては、脱水反応で得た αーメチルスチレンと水を水添触媒に供 し、αーメチルスチレンを水添してクメンに変換する。

水添触媒としては、元素の周期律表10族又は11族の金属を含む固体触媒をあげることができ、具体的にはニッケル、パラジウム、白金、銅をあげることができるが、芳香環の核水添反応の抑制、高収率の観点からパラジウムまたは銅が好ましい。銅系触媒としては銅、ラネー銅、銅・クロム、銅・亜鉛、銅・クロム・亜鉛、銅・シリカ、銅・アルミナ等があげられる。パラジウム触媒としては、パラジウム・アルミナ、パラジウム・シリカ、パラジウム・カーボン等があげられる。

水添反応は、通常 αーメチルスチレンと水素を水添触媒に接触させることで 7 行われるが、本発明においては脱水反応に引き続いて水添反応を行なうため、 脱水反応で得られた混合物中には αーメチルスチレンと水素の他、生成した水 も水添触媒へ供される。水添反応は液相又は気相中で溶媒の存在下または不存 在下で実施できるが溶媒を用いるのが好ましい。溶媒は反応体及び生成物に対 して実質的に不活性なものであるべきである。溶媒は使用される αーメチルス

10

15

20

25

チレン溶液中に存在する物質からなるものであってよい。たとえば $\alpha-$ メチルスチレンが、生成物であるクメンとからなる混合物である場合には、特に溶媒を添加することなく、これを溶媒の代用とすることも可能である。その他、有用な溶媒は、アルカン(たとえばオクタン、デカン、ドデカン)や、芳香族の単環式化合物(たとえばペンゼン、エチルペンゼン、トルエン)などがあげられる。水添反応温度は一般に $0\sim500$ ℃であるが、 $30\sim400$ ℃の温度が好ましい。一般に圧力は $100\sim1000$ 0 R P a であることが有利である。

本発明の特徴は、クミルアルコールと水素を脱水触媒に供し、生成した αーメチルスチレンと水及び水素を含む混合物を水添触媒に供してクメンを製造することにある。

その好ましい実施態様は次のとおりである。

本発明は、固定床の形の触媒を使用して液相連続法によって有利に実施できる。連続法の反応器は、断熱反応器、等温反応器があるが、等温反応器は除熱をするための設備が必要となるため、断熱反応器が好ましい。断熱反応器の場合、クミルアルコールの脱水反応は吸熱反応であるため、反応の進行とともに温度が低下し、一方、αーメチルスチレンの水添反応は発熱反応であるため、反応の進行とともに温度が上昇する。結果的には発熱量の方が大きいために、反応器入口温度よりも出口温度の方が高くなる。反応温度および圧力は、脱水反応後のαーメチルスチレン溶液中に含まれる水が凝集しないように選択される。反応温度は150から300℃が好ましく、反応圧力は100から2000kPaが好ましい。温度が150℃より低い場合、圧力が2000kPaより高い場合、脱水反応出口において水が凝集し、水添触媒の性能を低下させてしまう場合がある。また圧力が高すざる場合は脱水反応の反応平衡においても不利である。温度が300℃より高く、圧力が100kPaより低い場合、気相部が多く発生し、ファウリング等による触媒寿命の低下が進み不利となる場合がある。

水素は固定床反応器の入口、すなわち、脱水触媒の入り口、又はこれに加えて、水添触媒の入口からも供給することができるが、脱水触媒の活性や機器の 煩雑性からみて固定床反応器入口からのみ供給することが好ましい。すなわち、 脱水反応ゾーンで常に水素を存在させることにより、脱水により発生した水分の気化が促進され、平衡脱水転化率が上がり、水素が存在しない場合よりも効率よく高い転化率を得ることが出来る。脱水反応において発生した水は水添触媒を通過することになるが、先に述べたように凝集しないレベルで運転することにより、特に水を除去する設備を設けることなく低コストで運転することができる。

脱水触媒の量はクミルアルコールが充分に転化する量であればよく、クミルアルコール転化率は90%以上であることが好ましい。水添触媒の量は αーメチルスチレンが充分に転化する量であればよく、αーメチルスチレン転化率は98%以上が好ましい。コストの観点から、脱水触媒と水添触媒は多段の反応器とすることなく、単一の固定床反応器に充填されていることが好ましい。反応器の中は幾つかのベッドに別れていてもよく、または別れていなくてもよい。別れていない場合、脱水触媒と水添触媒は直接接触させてもよいが、不活性な充填物で仕切りをつけてもかまわない。

15 本発明の方法は、下記のプロピレンオキサイドの製造工程における脱水工程 および水添工程において好ましく適用される。すなわち、下記の工程において、 クミルアルコールの脱水及び脱水で得られた αーメチルスチレンの水添を前記 の方法で行なうことができる。

酸化工程: クメンを酸化することによりクメンハイドロパーオキサイドを得 20 る工程

エポキシ化工程: クメンハイドロパーオキサイドを含むクメン溶液と過剰量のプロピレンとを、液相中、エポキシ化触媒の存在下に反応させることにより、プロピレンオキサイド及びクミルアルコールを得る工程

脱水工程:脱水触媒の存在下、エポキシ化工程で得たクミルアルコールを脱 25 水することにより α-メチルスチレンを得る工程、及び

水添工程:水添触媒の存在下、α-メチルスチレンを水添してクメンとし、酸化工程の原料として酸化工程へリサイクルする工程

酸化工程は、クメンを酸化することによりクメンハイドロパーオキサイドを 得る工程である。クメンの酸化は、通常、空気や酸素濃縮空気などの含酸素ガ

15

スによる自動酸化で行われる。この酸化反応は添加剤を用いずに実施してもよいし、アルカリのような添加剤を用いてもよい。通常の反応温度は50~200℃であり、反応圧力は大気圧から5MPaの間である。添加剤を用いた酸化法の場合、アルカリ性試薬としては、NaOH、KOHのようなアルカリ金属化合物や、アルカリ土類金属化合物又はNa₂CO₃、NaHCO₃のようなアルカリ金属炭酸塩又はアンモニア及び(NH₄)₂CO₃、アルカリ金属炭酸アンモニウム塩等が用いられる。

エポキシ化工程は、酸化工程で得たクメンハイドロパーオキサイドと過剰量のプロピレンとを、液相中、エポキシ化触媒の存在下に反応させることにより、プロピレンオキサイド及びクミルアルコールを得る工程である。

触媒としては、反応物との分離の観点から固体触媒が好ましく、目的物を高収率及び高選択率下に得る観点から、チタン含有珪素酸化物からなる固体触媒が好ましい。これらの触媒は、珪素酸化物と化学的に結合したTiを含有する、いわゆるTi-シリカ触媒が好ましい。たとえば、Ti化合物をシリカ担体に担持したもの、共沈法やゾルゲル法で珪素酸化物と複合したもの、あるいはTiを含むゼオライト化合物などをあげることができる。

エポキシ化工程の原料物質として使用されるクメンハイドロパーオキサイド は、希薄又は濃厚な精製物又は非精製物であってよい。

エポキシ化反応は、プロピレンとクメンハイドロパーオキサイドを触媒に接触させることで行われる。反応は、溶媒を用いて液相中で実施される。溶媒は、反応時の温度及び圧力のもとで液体であり、かつ反応体及び生成物に対して実質的に不活性なものであるべきである。溶媒は使用されるハイドロパーオキサイド溶液中に存在する物質からなるものであってよい。たとえばクメンハイドロパーオキサイドがその原料であるクメンとからなる混合物である場合には、特に溶媒を添加することなく、これを溶媒の代用とすることも可能である。その他、有用な溶媒としては、芳香族の単環式化合物(たとえばペンゼン、トルエン、クロロペンゼン、オルトジクロロベンゼン)及びアルカン(たとえばオクタン、デカン、ドデカン)などがあげられる。

エポキシ化反応温度は一般に0~200℃であるが、25~200℃の温度が好ましい。圧力は、反応混合物を液体の状態に保つのに充分な圧力でよい。 一般に圧力は100~1000kPaであることが有利である。

固体触媒は、スラリー状又は固定床の形で有利に実施できる。大規模な工業 5 的操作の場合には、固定床を用いるのが好ましい。また、回分法、半連続法、 連続法等によって実施できる。

エポキシ化工程へ供給されるプロピレン/クメンハイドロパーオキサイドのモル比は2/1~50/1であることが好ましい。該比が2/1より過小であると反応速度が低下して効率が悪くなる場合があり、一方、該比が50/1より過大であるとリサイクルされるプロピレンの量が過大となり、回収工程において多大なエネルギーを必要とする場合がある。

脱水工程および水添工程は、エポキシ化工程で得たクミルアルコールを脱水して αーメチルスチレンを得、さらに水添することによりクメンを得、該クメンを酸化工程の原料として酸化工程へリサイクルする工程であり、前記のとおりである。

実施例

10

15

次に、実施例により本発明を説明する。

実施例1

20 25重量%のクミルアルコールを含むクメン溶液および水素を脱水触媒として活性アルミナおよび水添触媒として60重量%銅/シリカをこの順で充填した単一の反応器に脱水触媒側からアップフローで流通させた。このときの圧力は1MPaG、温度はリアクター入口で205℃、水素はクミルアルコールの1.5倍モル使用し、ガス線速は14cm/sec(常温・常圧換算)であった。活性アルミナ出口のクミルアルコール転化率は99%、銅/シリカ出口のαーメチルスチレンの転化率は99%、全体でのクメン選択率は99%であった。

実施例2

反応圧力を1.4MPaG、水素をクミルアルコールの2.0倍モル使用した以外は実施例1と同様に行なった。活性アルミナ出口のクミルアルコール転化率は99%、銅/シリカ出口のαーメチルスチレンの転化率は99%、全体でのクメン選択率は99%であった。

5

10

実施例3

25重量%のクミルアルコールを含むクメン溶液および水素を脱水触媒として活性アルミナおよび水添触媒として0.05重量%パラジウム/アルミナの順で充填した単一の反応器に脱水触媒側からアップフローで流通させた。このときの圧力は1.4MPaG、温度は反応器入口で205℃、水素はクミルアルコールの1.5倍モル使用し、ガス線速は14cm/sec(常温・常圧換算)であった。活性アルミナ出口のクミルアルコール転化率は99%、パラジウム/アルミナ出口のαーメチルスチレンの転化率は99%、全体でのクメン選択率は99%であった。

15

産業上の利用可能性

以上説明したとおり、本発明によれば、低コストで効率よくクメンを製造する方法を提供することができる。

25

請求の範囲

- 1. クミルアルコールと水素を脱水触媒に供し、生成した αーメチルスチレンと水および水素を含む混合物を得ること及び該混合物を水添触媒に供することを特徴とするクメンを製造する方法。
 - 2. 脱水触媒が活性アルミナである請求の範囲第1項記載の方法。
 - 3. 水添触媒が周期律表10族または11族の金属を含む触媒である請求の範囲第1項記載の方法。
- 10 4. 金属がパラジウムまたは銅である請求の範囲第3項記載の方法。
 - 5. 脱水触媒と水添触媒が単一の固定床流通反応器に充填されている請求の範囲第1項記載の方法。
 - 6. 下記の工程を含むプロピレンオキサイドの製造方法であって、クミルアルコールの脱水及び脱水で得られた α メチルスチレンの水添が請求の範囲第 1 ~ 5 のいずれかに記載の方法により行なわれることを含むプロピレンオキサイドの製造方法。

酸化工程: クメンを酸化することによりクメンハイドロパーオキサイドを得る工程

エポキシ化工程: クメンハイドロパーオキサイドを含むクメン溶液と過剰量 20 のプロピレンとを、液相中、エポキシ化触媒の存在下に反応させることにより、 プロピレンオキサイド及びクミルアルコールを得る工程

水添工程:水添触媒の存在下、α-メチルスチレンを水添してクメンとし、 酸化工程の原料として酸化工程へリサイクルする工程

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

En- DOTTE & MIN /----- --- (T.J. 1000)

International application No.
PCT/JP03/16074

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl ⁷ C07C15/085, 5/03, 15/44, 1/24, C07B61/00, C07C33/30, 29/132, 27/00, 407/00, 409/10, C07D303/04, 301/19						
According to	o International Patent Classification (IPC) or to both na	tional classification and IPC				
	S SEARCHED					
Minimum do	ocumentation searched (classification system followed b	by classification symbols)	/30			
	Int.Cl ⁷ C07C15/085, 5/03, 15/44, 1/24, C07B61/00, C07C33/30, 29/132, 27/00, 407/00, 409/10, C07D303/04, 301/19					
	ion searched other than minimum documentation to the					
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CA(STN), CASREACT(STN), REGISTRY(STN)						
C. DOCU	MENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT					
Category*	Citation of document, with indication, where ap		Relevant to claim No.			
Y A	JP 2001-270787 A (Sumitomo C 02 October, 2001 (02.10.01), Claims (Family: none)	hemical Co., Ltd.),	1-4,6 5			
Y A	GB 1269420 A (HALCON INTERNATIONAL, INC.), 06 April, 1972 (06.04.72), Page 5, right column, lines 47 to 50; examples & JP 56-55318 A & US 3526674 A & DE 1939791 A1 & FR 2015066 A1		1-4,6 5			
Y A	US 4257877 A (Engelhard Minerals & Chemicals Corp.), 24 March, 1981 (24.03.81), Examples & JP 53-82703 A & GB 1543880 A & DE 2758318 A1 & FR 2376101 A1		1-4,6 5			
× Furth	er documents are listed in the continuation of Box C.	See patent family annex.				
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art document member of the same patent family Date of mailing of the international search report 16 March, 2004 (16.03.04)				
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer				
Facsimile No.		Telephone No.				

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP03/16074

ategory*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	
YA	GB 1555270 A (ENGELHARD MINERALS & CHEMICALS CORP.), 07 November, 1979 (07.11.79), Examples & JP 53-82704 A & DE 2758274 A1 & FR 2376100 A1	1-4,6 5	
Y A	JP 56-140933 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 04 November, 1981 (04.11.81), Claims (Family: none)	1-4,6	
		·	
	·		

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1998)

国際調査報告

- 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC))
- Int. $C1^7 C07C15/085$, 5/03, 15/44, 1/24, C07B61/00, C07C33/30, 29/132, 27/00, 407/00, 409/10, C07D303/04, 301/19

調査を行った分野

C.

調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))

Int. $C1^7 C07C15/085$, 5/03, 15/44, 1/24, C07B61/00, C07C33/30, 29/132, 27/00, 407/00, 409/10, C07D303/04, 301/19

& JP 56-55318 A & US 3526674 A & DE 1939791 A1

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) CA (STN), CASREACT (STN), REGISTRY (STN)

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y A	JP 2001-270878 A(住友化学工業株式会社) 2001.10.02, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-4, 6 5
Y A	GB 1269420 A (HALCON INTERNATIONAL, INC.) 1972.04.06, 第5頁右欄第47-50行,EXAMPLES	1-4, 6 5

|X| C欄の続きにも文献が列挙されている。

& FR 2015066 A1

関連すると認められる文献

パテントファミリーに関する別紙を参照。

- * 引用文献のカテゴリー
- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示す、「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日 以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行 日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する 文献(理由を付す)
- 「O」ロ頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

- の日の後に公表された文献
- 出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論 の理解のために引用するもの
- 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明 の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以 上の文献との、当業者にとって自明である組合せに よって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査報告の発送日 国際調査を完了した日 16. 3. 2004 23.02.2004 国際調査機関の名称及びあて先 特許庁審査官(権限のある職員) 3036 日本国特許庁(ISA/JP) 山田 泰之 郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号 雷話番号 03-3581-1101 内線 3443

国際調査報告

		国际国际银行 101/1100			
C(続き).	関連すると認められる文献				
引用文献の カテゴリー*			関連する 請求の範囲の番号		
Y	US 4257877 A(Engelhard Minerals & Chemicals Corporation) 1981.03.24, EXAMPLES & JP 53-82703 A & GB 1543880 A & DE 2758318 A1 & FR 2376101 A1		1-4, 6 5		
Y A	GB 1555270 A (ENGELHARD MINERALS & CHEMICALS CORPORATION) 1979.11.07, EXAMPLES & JP 53-82704 A & DE 2758274 A1 & FR 2376100 A1		1-4, 6		
Y A	JP 56-140933 A(住友化学工業株式会社 特許請求の範囲 (ファミリーなし)) 1981. 11. 04,	1-4, 6		
			·		

要 約 書

クミルアルコールと水素を脱水触媒に供し、生成した αーメチルスチレンと 水および水素を含む混合物を得ること及び該混合物を水添触媒に供することを 特徴とするクメンを製造する方法。